

УДК 674.817-41

О.В.Дорохова, А.П.Шишкина,
А.А.Эльберт
(Ленинградская лесотехничес-
кая академия им. С.М.Кирова)

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРАМЕЛИЗАЦИИ УГЛЕВОДОВ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Данное исследование связано с разработками теории и технологии нового способа производства древесноволокнистых плит (ДВП), при котором ковер формируется с влажностью 10-50%. В отличие от мокрого этот способ не имеет выбросов сточных вод и из-за ограниченного применения связующих гораздо экономичнее сухого способа. Прочностные свойства плит обеспечиваются ресурсами самой древесины - водорастворимыми продуктами деструкции древесины. Однако внедрение этого способа в настоящее время сдерживается наличием прилипания плит к одежде пресса и сеткам при прессовании влажного ковра. Причина этих явлений заключается в карамелизации водорастворимых веществ древесины, которые выносятся паром к поверхности и кромкам плит при их прессовании. Согласно литературным данным основным источником образования карамелей являются моно- и полисахариды [1]. При производстве ДВП используется древесина лиственных пород, гемицеллюлозная часть которой наиболее обогащена ксилозой. Ксилоза является основным моносахаридом, присутствующим в растворе при водно-тепловой обработке древесины [2].

В связи с вышеизложенным данная работа посвящена изучению закономерностей карамелизации ксилозы и близкой к ней по свойствам глюкозы. Изучалось влияние на распад сахаров температуры, соответствующей условиям производства ДВП (180 - 230 °C), длительности нагревания, а также присутствие металлов и сплавов, контактирующих с волокном в технологическом процессе. Кинетические кривые термораспада глюкозы при различных температурах свидетельствуют о том, что скорость выделения летучих продуктов сначала растет до определенного предела, а затем - снижается, причем чем выше температура, тем выше скорость выделения летучих. Наряду с потерей массы нами проводилось определение функциональных групп в твердом остат-

ке термообработанных продуктов: альдегидных, α -гликольных, карбоксильных и двойных связей. Из табл. I и 2 видно, что в процессе термообработки углеводов число α -гликольных и альдегидных групп уменьшается.

Таблица I
Потеря массы и данные анализа твердого остатка
при термообработке глюкозы

Условия ¹⁾ обработки, (°C, мин)	Процент летучих продуктов	Анализ твердого остатка		
		α -глик. г-экв 10^{-2} /г	$\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ г-экв 10^{-2} /г	H г-экв 10^{-2} /г
Исходная глюкоза	-	2,69 ²⁾	1,05 ²⁾	-
190; 7	0,20	2,10	0,75	-
190; 20	5,10	1,41	0,58	0,05
230; 7	9,67	0,76	0,29	0,07
230; 20	11,10	0,73	0,24	0,13
190; 7				
гл. лист (200 мм ²)	0,23	2,10	0,75	-
190; 7				
гл. лист (400 мм ²)	0,30	2,09	0,76	-
190; 7				
бронз. сетка (200 мм ²)	0,31	2,11	0,75	-
190; 7				
бронз. сетка (400 мм ²)	0,49	2,08	0,72	-
190; 7				
проп. камера (400 мм ²)	0,60	2,08	0,73	-
230; 7				
гл. лист (400 мм ²)	11,83	0,80	0,27	0,11
230; 7				
бронз. сетка (400 мм ²)	12,37	0,79	0,27	0,14

¹⁾ Во все опыты брали 1 г глюкозы.

²⁾ Вычислено содержание α -глик. - 2,77;
альдегид. - 1,10.

Таблица 2

Потеря массы и данные анализа твердого остатка
при термообработке ксилозы

Условия ¹⁾ обработки, (°C, мин)	Процент летучих продук- тов	Анализ твердого остатка		
		$\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ г-экв $10^{-2}/\text{г}$	α -глик г-экв $10^{-2}/\text{г}$	\surd г-экв $10^{-2}/\text{г}$
Исходная ксилоза	-	1,33 ²⁾	2,60 ²⁾	-
190°, 7	0,89	0,66	1,25	0,075
190°, 7 гл.листы (400 мм ²)	1,24	0,71	1,31	0,075
190°, 7 бронз.сетка (400 мм ²)	1,70	0,68	1,22	0,075
190°, 7 проп.камера (400 мм ²)	2,98	0,66	1,24	0,072

1) Во все опыты брали 1 г ксилозы.

2) Вычислено содержание α -глик. - 2,66;
альдегид. - 1,33.

Двойные связи образуются в небольшом количестве даже при глубокой деструкции сахаров. Свободные кислоты в твердом остатке не обнаружены. Карбоксильные группы в виде сложных эфиров и лактонов, определенные иодит-иодатным методом [3], присутствовали лишь в виде следов. Результаты анализа функциональных групп находятся в соответствии с данными ИК-спектроскопии. По мере термообработки углеводов исчезает полоса деформационных колебаний гидроксильных групп 1050 см^{-1} , и появляются полосы $1600\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, которые характерны для двойных связей и карбонильных групп.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что термообработка углеводов в условиях производства ДВП сопровождается реакциями дегидратации и сшивки молекул, что, очевидно, ведет к преимущественному образованию полиме-

ризованных ангидридов сахаров. Подобный механизм был предложен ранее В.Н.Сергеевой с сотрудниками при исследовании термоллиза ксилозы в интервале температур от 120 до 250°C [4].

Так как в ходе технологического процесса углеводная часть древесины постоянно соприкасается с металлическими поверхностями оборудования, то представляло интерес изучить, каким образом влияет присутствие металлов оборудования на распад углеводов. При термообработке к глюкозе и ксилозе добавлялись металлы от следующего оборудования:

- пропарочный камеры дефибратора МД-13;
- глянцевых листов 12х18 НИОТ ТУ 14-1-Б, 13-73;
- бронзовой сетки БРО 6,5-0,7 ГОСТ 5017-49.

Нами было установлено, что при распаде углеводов в присутствии металлов увеличивается выход летучих продуктов, причем количество последних зависит от соотношения площади поверхности металла и количества разлагающегося сахара (см. табл. 1). Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что в наибольшей степени на распад сахаров влияет металл пропарочной камеры и в меньшей степени металлы бронзовой сетки и глянцевых листов.

Следует отметить, что количество функциональных групп твердого остатка при разложении углеводов как в присутствии различных металлов, так и в их отсутствии в пределах погрешности опыта остается постоянным (табл.2). Это свидетельствует о том, что исследованные металлы не участвуют в реакциях дегидратации, а катализируют лишь процессы распада вторичных продуктов деструкции сахаров. Полученные результаты находятся в соответствии с литературными данными. Как известно, наибольшее влияние на процесс дегидратации оказывают катионы металлов, поляризуя молекулу углеводов [5]. В свободном же состоянии металлы являются переносчиками кислорода [6], катализируя в большей степени вторичные процессы деструкции сахаров.

При проведении исследований использовались препараты чистой ксилозы и глюкозы. После определения потери массы при термообработке углеводов, твердый остаток растворяли в дистиллированной воде и отбирали аликвоты для определения функци-

ональных групп. Содержание α -гликольных группировок находили путем окисления периодатом натрия, а альдегидные группы — щелочным раствором гипоиодита [7]. Количество двойных связей определяли по реакции бромирования [8]. ИК-спектры снимали на приборе ИР-10 путем запрессовки образцов с КВч.

При исследовании распада ксилозы и глюкозы в условиях производства ДВП было установлено, что с увеличением температуры и длительности нагревания увеличивается выход летучих продуктов, уменьшается число α -гликольных и альдегидных групп и возникают двойные связи. Эти данные указывают на реакции дегидратации и полимеризации, протекающие при термообработке сахаров. Металлы оборудования производства ДВП принимают участие, главным образом, в процессах окислительной деструкции углеводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин В.М., Крошилова Г.М. О химической природе "карамель". — Бумажная промышленность, 1970, № 7.
2. Громов В.С. Химические и структурные изменения лиственной древесины при нагревании с водой: Дис. на соиск. учен. степени д-ра техн. наук. — Рига, 1972 (Институт химии древесины АН Латв. ССР).
3. Ebringerova A. Der thermische abbau von Laubholzchemicellulosen im Bereich von 80° bis 200°. — *Cellul. and Technol.*, 1976, 10, № 1.
4. Сергеева В.Н. Совокупность опублик. работ, представленных к защите на соискание ученой степени доктора хим. наук. АН Латв. ССР, Рига, 1962.
5. Крупенский В.И. О природе каталитического действия катионов на распад моносахаридов. — Химия древесины, 1978, № 1.
6. Голова О.П. О механизме окисления целлюлозы и ее приближенных моделей кислородом воздуха. — Высокомолекулярные соединения, 1960, № 3.
7. Еданов Ю.А., Дорофеев Г.Н. Практикум по химии углеводов. — М., 1963.

8. Сумароков В.Г., Володущая Э.М. Методы анализа продуктов пирогенетической переработки древесины. — М., 1960.

УДК 674.817-41

Н.С.Тиме, И.В.Мельникова

(Ленинградская лесотехническая академия им. С.М.Кирова)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ДРЕВЕСИНЫ В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УТОЛЩЕННЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ

Получение утолщённых древесноволокнистых плит средней плотности связано с изменением технологических условий, которое выражается не только в снижении давления и температуры прессования, но и в изменении состава связующего на основе карбамидной смолы. Применение связующего предполагает использование в качестве катализаторов соединений, способных регулировать процесс отверждения смолы и процесс взаимодействия смолы с древесиной.

На кафедре технологии древесных пластиков и плит Ленинградской лесотехнической академии был разработан состав катализатора замедленного действия, представляющий собой нейтрализованную уротропином фосфорную кислоту [1]. Действие катализатора связано с изменением pH среды, что в условиях подготовки древесного волокна может вызвать некоторые изменения древесного наполнителя.

Известно, что при низких значениях pH измельченная древесина как наполнитель претерпевает ряд превращений, а именно: снижается содержание водорастворимых, легколетучих, неорганических веществ, изменяется средняя степень полимеризации целлюлозы [2]. В производстве древесноволокнистых плит сырьем является слабогидролизованное волокно, состоящее из лигнина (70%) и гемицеллюлозной части (30%). По данным исследований наибольшим изменениям подвергается гемицеллюлозная